

明 細 書

クメンの製造方法

5 技術分野

本発明はクメンの製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は低コストで効率よくクメンを製造することができるクメンの製造方法に関する。

背景技術

- 10 脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンに変換し、次に水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンに変換するクメンの製造方法は公知である（たとえば、European Chemical News Volume 74 Number 1947 5-11 March 2001）。しかしながら、この方法は低コストで効率よくクメンを製造するという観点において必ずしも満足できるものではなかった。
- 15

発明の開示

本発明は低コストで効率よくクメンを製造する方法を提供する。

- すなわち、本発明はクミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法であって、反応器内に脱水触媒と水添触媒が交互に n 層（ n は 3 以上の整数）に、または混合して充填されていることを特徴とするクメンの製造方法。
- 20

発明を実施するための最良の形態

- 25 本発明においては 1 つの反応器内でクミルアルコールの脱水反応による α -メチルスチレンの製造、及び該 α -メチルスチレンの水素添加反応によりクメンが製造される。すなわち、クミルアルコールから α -メチルスチレンを経由してクメンが製造される。

脱水反応は脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水し、 α -メチルスチレンと水に変換する反応である。

- 脱水触媒としては、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

水素添加反応は脱水反応で得た α -メチルスチレンと水を水添触媒に供し、 α -メチルスチレンを水添してクメンに変換する反応である。

- 水添触媒としては、周期律表 10 族又は 11 族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましく、なかでもパラジウムが最も好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。

- 本発明においては、通常固定床反応器が用いられる。

- 上記の脱水および水添反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用される溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。本発明の特徴は、クミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法において反応器内に脱水触媒と水添触媒が交互に n 層（ n は 3 以上の整数）に、または混合して充填されている点にある。

その好ましい実施態様は次のとおりである。

固定床反応器に脱水触媒と水添触媒を交互に n 層（ n は 3 以上の整数）に充填される。脱水触媒および水添触媒を 3 層以上充填した場合、2 層充填に比べて以下の点で優位である。

用いられる固定床反応器としては、断熱反応器および等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。断熱反応器の場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方、 α -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。全体的には発熱量の方が大きいために、リアクター入口温度よりも出口温度の方が高くなる。

2層充填では吸熱反応である脱水反応がほぼ完結した後に発熱反応である水添が行われる為、反応器内の低温部と高温部の温度差が非常に大きくなり、このため低温部では脱水反応の速度が低下したり、高温部では急激な温度上昇により目的以外の副反応が促進されたりする等の悪影響がみられる。

3層以上の充填の場合、吸熱反応である脱水反応と発熱反応である水添反応が交互に徐々に行われる為、2層充填に比べ反応器内の温度分布が平滑化され、上記の悪影響が低減される。

3層以上の例としては、例えば、反応器入口部から脱水触媒、水添触媒、脱水触媒、水添触媒の4層、脱水触媒、水添触媒、脱水触媒、水添触媒、脱水触媒、水添触媒の順に6層充填する例があげられるが、これに限定されるものではない。

通常は入口層に脱水触媒、最終層に水添触媒が好ましいので、4以上の偶数であることがより好ましい。脱水触媒および/または水添触媒が複数層ある場合はそれぞれの触媒がすべての層において同一である必要はないが、同一であることが好ましい。また反応器の入口部が脱水触媒である必要はなく、クミルアルコールの脱水以外の目的で他の触媒が充填されていてもよい。また各層の触媒量は均等である必要はなく、脱水反応および水添反応の特性にあわせて任意に選ぶことができる。また、別の態様としては、脱水触媒と水添触媒との混合触媒を反応器に充填する方法である。この方法でも吸熱反応である脱水反応と発熱反応である水添反応が見かけ上、同時に行われる為、2層充填に比べ反応器内の温度分布が平滑化され、上記の悪影響が低減される。

混合触媒の脱水触媒と水添触媒の混合比は反応器全体にわたって均一である必要はなく、脱水反応および水添反応の特性にあわせて適宜選ぶことができる。

る。

さらに、本発明においては上記の脱水触媒と水添触媒との層に加えてこれら触媒の混合物層を設けてもよい。

- 5 反応器に充填される脱水触媒の総量はクミルアルコールが充分に α -メチルスチレンに転化する量であればよく、反応器全体でのクミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。同様に水添触媒の総量は α -メチルスチレンが充分にクメンに転化する量であればよく、反応器全体での α -メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。

- 10 反応温度および圧力は、溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は150～300℃が好ましく、反応圧力は100～2000 kPa が好ましい。温度が低すぎたり圧力が高すぎたりすると、水が凝縮し水添触媒の性能を低下させることがある。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。
- 15 本発明においては2層充填に比べて反応器内の温度分布が平滑化されているため、反応温度、圧力の操作範囲が広く上記の観点からも優位である。

本発明では温度分布の平滑化の他に、反応器内での α -メチルスチレンの濃度も低く抑えられるため、 α -メチルスチレン由来の副反応（例えば α -メチルスチレン2量体の生成）が抑制される。

- 20 水素は反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからでもフィードすることができるが、反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることが出来る。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過
- 25 することになるが、先に述べたように凝縮しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。

反応に必要な水素量は脱水反応で生成する α -メチルスチレンと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の水素が必要とされる。また水素の分圧を上げるほど反応は速やかに進むこ

とから、通常、水素/ α -メチルスチレンモル比として1から10が使用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。

本発明の方法は、下記の工程を含むオキサイド製造法の脱水工程および水添工程として好適に採用され得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得られたクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得られたクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程

水添工程：水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンを得る工程

リサイクル工程：水添工程で得られたクメンを酸化工程へリサイクルする工程

酸化工程は、クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程である。クメンの酸化は、通常、空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。通常の実施温度は50～200℃であり、反応圧力は大気圧から5 MPaの間である。添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としては、NaOH、KOHのようなアルカリ金属化合物や、アルカリ土類金属化合物又は Na_2CO_3 、 NaHCO_3 のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

エポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程である。

触媒としては、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に

結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

- 5 エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンハイドロパーオキシドは希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

- エポキシ化反応は、プロピレンとクメンハイドロパーオキシドを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるハイドロパーオキシド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンハイドロパーオキシドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。
- 10
- 15

エポキシ化反応温度は一般に0～200℃であるが、25～200℃の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

- 20 固体触媒を用いる場合には、スラリー又は固定床の形で反応に用いられる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。

- エポキシ化工程へ供給されるプロピレン／クメンハイドロパーオキシドのモル比は2／1～50／1であることが好ましい。該比が2／1以上であると反応速度が低下せず効率が良く、また、該比が50／1以下であればリサイクルされるプロピレンの量が過大とならず、回収工程において多大なコストを必要としない。
- 25

脱水工程および水添工程はエポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水して α -メチルスチレンを得、さらに水添することによりクメンを得る工程であり、前記のとおりである。

5 実施例

比較例 1 および実施例 1 では以下の触媒を用いた。

触媒 A : 活性アルミナ (破碎品 : 0.5 ~ 0.85 mm)

触媒 B : 0.05 重量%パラジウム/アルミナ (破碎品 : 0.5 ~ 0.85 mm)

10

比較例 1 (2 層充填)

内径 4 mm ϕ の反応器に第 1 層として触媒 A を 3 m、第 2 層として触媒 B を 1.2 m 充填した。第 1 層を 230℃、第 2 層を 190℃に加熱し、圧力 1.4 MPa-G 下、水素を 0.1 ノルマルリットル/分、クミルアルコール濃度 23 重量%のクメン溶液を 1.6 g/分で同時に反応器に連続供給した。109 時間反応時のクミルアルコール転化率は 99.8%でそのときのクメンダイマー (α -メチルスチレン 2 量体の水素化物) の選択率は 0.9%であった。また得られたクメン中の α -メチルスチレンの濃度は 0.01 重量%未満であった。

20

実施例 1 (多層充填)

内径 4 mm ϕ のリアクターに第 1 層に触媒 B を 0.1 m、第 2 層に触媒 A を 0.2 m、第 3 層に触媒 B を 0.4 m、第 4 層に触媒 A を 0.4 m、第 5 層に触媒 B を 0.4 m、第 6 層に触媒 A を 2.4 m、第 7 層に触媒 B を 0.4 m 充填した (触媒 A : 計 3 m、触媒 B : 計 1.3 m)。第 1 層および第 2 層を 180℃、第 3 層~第 5 層を 200℃、第 6 層および第 7 層を 220℃に加熱し、圧力 1.4 MPa-G 下、水素を 0.1 ノルマルリットル/分、クミルアルコール濃度 23 重量%のクメン溶液を 1.6 g/分で同時にリアクターに連続供給した。88 時間反応時のクミルアルコール転化率は 99.9%でそのときのクメンダイ

25

マーの選択率は0.2%であった。また得られたクメン中の α -メチルスチレンの濃度は0.01重量%未満であった。

5 産業上の利用可能性

以上説明したとおり、本発明により、低コストで効率よくクメンを製造する方法を提供することができる。また、本発明の方法はプロピレンオキシドの製造に好適に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. クミルアルコールと水素から脱水触媒および水添触媒を用いてクメンを製造する方法であって、反応器内に脱水触媒と水添触媒が交互に n 層 (n は 3
5 以上の整数)、または混合して充填されていることを特徴とするクメンの製造方法。
2. n が 4 以上の偶数である請求の範囲第 1 記載の方法。
3. 脱水触媒が活性アルミナである請求の範囲第 1 記載の方法。
4. 水添触媒が周期律表 10 族または 11 族の金属を含む触媒である請求の
10 範囲第 1 記載の方法。
5. 金属がパラジウムである請求項 4 記載の製造方法。
6. 下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法において、脱水および水添工程が請求の範囲第 1 - 5 項のいずれかに記載の方法であることを特徴とするプロピレンオキシドの製造方法。
- 15 酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程、
エポキシ化工程：酸化工程で得られたクメンハイドロパーオキシドとプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程、
- 20 脱水工程：脱水触媒の存在下、エポキシ化工程で得られたクミルアルコールを脱水することにより α -メチルスチレンを得る工程、
水添工程：水添触媒の存在下、 α -メチルスチレンを水添してクメンを得る工程、および
リサイクル工程：水添工程で得られたクメンを酸化工程へリサイクルする工
25 程

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C15/085, 1/24, 5/03		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07C15/085, 1/24, 5/03		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-250430 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 September, 2004 (09.09.04), Full text & WO 04/058667 A1	1-6
A	European Chemical News, 2001, Vol.74, No.1947, pages 5 to 11	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 October, 2004 (14.10.04)		Date of mailing of the international search report 02 November, 2004 (02.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013587

(With respect to scope of international search)

In the description, no example is specifically described in which cumene was produced by reacting cumyl alcohol with hydrogen in the presence of a catalyst mixture of a dehydration catalyst and a hydrogenation catalyst.

The fact that when cumyl alcohol is reacted with hydrogen in the presence of a catalyst mixture of a dehydration catalyst and a hydrogenation catalyst, then cumene can be yielded and by-product cumene dimers are diminished was not a matter of technical common sense for persons skilled in the art before the filing of this international application.

It is normal that the catalytic activity of a mixture of different catalysts can be additive or synergistic or can be antagonistic (e.g., the case where one catalyst is a catalytic poison to the other), depending on the kinds of the catalysts mixed or of the raw materials used.

It cannot be presumed from the above that the reaction of cumyl alcohol with hydrogen in the presence of a catalyst mixture of a dehydration catalyst and a hydrogenation catalyst gives cumene and further attains the diminution of cumene dimers.

The same applies to processes in which a dehydration catalyst other than activated alumina and a hydrogenation catalyst other than palladium/alumina are packed so as to form layers (it cannot be presumed that cumene dimer diminution is possible with a combination of different catalysts).

Claims 1-6 in this international application are not sufficiently supported by the description. It cannot hence be clearly judged as to how claims 1-6 are relevant to the prior art (in particular, whether claims 1-6 involve an inventive step).

Therefore, an international search was made only for "the process in which activated alumina and palladium/alumina have been alternately packed in a reactor so as to form n layers (n is 3 or larger)" among the processes of claims 1-6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07C15/085, 1/24, 5/03

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C07C15/085, 1/24, 5/03

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)
REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A.	J P 2004-250430 A (住友化学工業株式会社) 2004.09.09 全文 & WO 04/058667 A1	1-6
A	European Chemical News, 2001, Vol. 74, No. 1947, p. 5-11	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
14.10.2004

国際調査報告の発送日
02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J.P.)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
吉住 和之
4H 9165
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

(国際調査の範囲について)

明細書には、脱水触媒と水添触媒の混合触媒存在下クミルアルコールと水素を反応させてクメンを製造した例は具体的に記載されていない。

そして、脱水触媒と水添触媒の混合触媒存在下クミルアルコールと水素を反応させるとクメンが製造でき副産物であるクメンダイマーが減少することは、国際出願前の当業者の技術常識であったものではない。

さらに、異なる触媒を混合した場合の触媒活性は、混合する触媒や用いる原料の種類によって、相加的であるときもあるし、相乗的であるときもあるし、また相互減退的であるとき（例えば一方が他方の触媒の触媒毒であるときなど）もあるのが通常である。

とすると、脱水触媒と水添触媒の混合触媒存在下クミルアルコールと水素を反応させるとクメンが得られ、さらにクメンダイマーが低減されるとは推認できない。

活性アルミナ以外の脱水触媒とパラジウム／アルミナ以外の水添触媒を成層充填して用いる方法についても同様である（異なる触媒の組み合わせでクメンダイマーの低減が可能であるとは推認できない）。

この国際出願の請求の範囲1－6は明細書により十分な裏付けがなされていないので、請求の範囲1－6と先行技術との関連性（特に請求の範囲1－6の進歩性）を明確に判断することができない。

したがって、請求の範囲1－6の方法のうち「反応器内に活性アルミナとパラジウム／アルミナが交互にn層（nは3以上）充填されているものを用いる方法」についてだけ国際調査を行った。